

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

4176240

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 58060754 A2 830411 <No. of Patents: 001>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 58060754	A2	830411	JP 81160424	A	811008 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 81160424 A 811008

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 58060754 A2 830411

ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPER (English)

Patent Assignee: CANON KK

Author (Inventor): SUEMATSU HIROYUKI

Priority (No,Kind,Date): JP 81160424 A 811008

Applic (No,Kind,Date): JP 81160424 A 811008

IPC: \* G03G-009/08

CA Abstract No: \* 99(08)061715C

Derwent WPI Acc No: \* C 83-48149K

JAPIO Reference No: \* 070150P000111

Language of Document: Japanese

This Page Blank (uspto)

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01123354

ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPER

PUB. NO.: 58 -060754 [JP 58060754 A]  
PUBLISHED: April 11, 1983 (19830411)  
INVENTOR(s): SUEMATSU HIROYUKI  
APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)  
APPL. NO.: 56-160424 [JP 81160424]  
FILED: October 08, 1981 (19811008)  
INTL CLASS: [3] G03G-009/08  
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)  
JAPIO KEYWORD: R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)  
JOURNAL: Section: P, Section No. 207, Vol. 07, No. 150, Pg. 111, June  
30, 1983 (19830630)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a developer good in fluidity and chargeability, and superior in durability, by adding a fine silica powder prepared by the wet method and made hydrophobic with silicone oil, and allowing said powder to be stably held for a long time.

CONSTITUTION: A fine silica powder on the market prepared by the wet method having 0.01-2. $\mu$ m average primary diameter, and preferably  $\geq 85\%$  SiO<sub>2</sub> content is dispersed into a solution of silicone oil dissolved in toluene or the like so as to allow 100g silica to adsorb 0.01-10g silicone oil. This dried hydrophobic silica fine powder is added to a composn. of a binder resin, one or both of chlorinated paraffin and paraffin wax, colorant, etc. in (0.01-10):100wt. ratio, thus permitting the obtained developer to be able to stably form a good for a long time.

This Page Blank (uspto)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—60754

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
6715—2H

⑭ 公開 昭和58年(1983)4月11日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 静電荷像用現像剤

2号キャノン株式会社内

⑯ 特 願 昭56—160424

⑰ 出 願 人 キャノン株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)10月8日

東京都大田区下丸子3丁目30番

⑲ 発 明 者 末松浩之

2号

東京都大田区下丸子3丁目30番

⑳ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像用現像剤

2. 特許請求の範囲

湿式法により合成されたシリカ微粉末であって、シリコンオイルで疎水化されたシリカ微粉末を含有することを特徴とする静電荷像用現像剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための現像剤に関する。さらに詳しくは直接または間接電子写真現像方法において、均一に強く負電荷に帯電し、正の静電荷像を可視化する静電荷像用一成分現像剤に関する。

従来、電子写真法としては米国特許第2297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報など多数の方法が知られているが、一般には光導電物質を利用し、種々の手

段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などの転写材にトナー画像を転写した後、加熱・加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。

電気的潜像を可視化する現像剤としては、トナー粒子とキャリア粒子とから成るいわゆる2成分系或いはトナー粒子のみから成るいわゆる1成分系のものが知られている。そしてこれらのトナーの特性に応じて、種々の現像方式が採用されている。

一般に1成分系トナーを用いる現像法は多くの利点を有している。例えば、画像のシャープネスが極めて優れているなど画像が良好なこと、装置が簡素化されるとともに装置そのものが小型化、軽量化されそのコストが低減されること、従来用いられていた2成分系には必要不可欠であったトナーとキャリアの混合比を常に監視する装置が不用のこと、またキャリア等の劣化因子が減少するため品質の安定性が増すなどであ

る。然し、一般的に1成分トナーはいわゆるマグネドライ現像法により電気的潜像を顕像化せしめる為、トナーは導電性を示し、このことにより普通紙に転写することが困難であった。絶縁性1成分トナーを使った現像法が開発されているが、これとても従来のいくつかの欠点があるが、依然としてトナーの内に潜像されている。例えば流動性であり、帯電安定性であり、加えて感光体表面のフィルム形成等である。これらの問題、特に流動性、帯電安定性は前述した現像法に於いては特に必要とされる物性である。こうした中で特公昭54-16219号公報に開示されている方法は従来より有効と考えられて来たものであるが、本発明者らの検討によれば必ずしも満足の得られるものであるとは云い難い方法である。この方法による欠点は多くの場合に耐久安定性にあり、同明細書中のシリカ微粉末をトナー中に長期に渡り保持することが困難である。特に高回転型の磁気ブラシ現像法にあっては殆んど瞬時にシリカ微粉末は散逸する。

すことが見い出された。

この理由について、本発明者は、鋭意研究したが、その詳細を完全に明らかにするには到っていないが、現在、下記のように考えている。即ち、本発明に用いられる湿式法で合成されたシリカ微粉末は従来トナーに用いられてきた乾式法シリカ微粉末と異なり、内部構造中に微細な細孔を有し、その細孔表面のシラノール基にファンデルワールス力により結合された水分子を多く含んでいる。このようなケイ酸微粉体の内部構造中の含水分は乾式法シリカの表面吸着水とは異なり、環境の変化によっても、比較的安定に存在する。

さらに湿式合成法においては原料あるいは合成工程中に用いられる処理剤中に含まれる $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$ 等多種元素が、シリカ中に残存している。これらの物質はシリカ微粉末をシリコンオイル処理することによってより一層安定にシリカ中に保持され、荷電性の安定化に寄与しているものと思われる。それによりトナー表面からのシ

本発明の目的は、トナー粒子に対して長期的に安定に保持されうるシリカ微粉末を含有する現像剤を提供することにある。

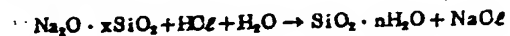
すなわち、本発明の目的は安定した流動性と荷電性を有する、現像耐久性のすぐれた現像剤を提供することにある。

すなわち本発明者は、湿式法により合成されたシリカ微粉末であってシリコンオイルで疎水化されたシリカ微粉末を含有する静電荷像用現像剤が優れた種々の特性を示すことを見い出した。

従来の乾式法で製造されたシリカ微粉末を含有する現像剤は初期状態においては流動性、荷電性ともに良好であるが、ある一定時間、現像器内で攪拌されると、急激に劣化し、画像濃度低下、ムラ、トナー凝集等を引き起こす。これに対し、湿式法により合成され、さらにシリコンオイルで疎水化されたシリカ微粉末を含有する現像剤は同一時間で、ほとんど劣化せず、流動性、荷電性共に良好で良質な画像をもたら

りカ微粉末の飛散がかなり防止される。

本発明に用いられるシリカ微粉末を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。たとえば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解、一般反応式で示せば（以下反応式は略す）、



その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニア塩類またはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法などがある。

本発明に用いられる湿式法で合成された市販のシリカ微粉末としては、例えば、以下のような商品名で市販されているものがある。

カーブレックス	塩野義製薬
ニップシール	日本シリカ
トクシール、フアインシール	徳山曹達

ビタシール	多木製肥
シルトン、シルネックス	水沢化学
スターシル	神島化学
ヒメジール	愛媛薬品
サイロイド	富士デビソン化学
Hi-sil(ハイシル)	Pittsburgh Plate Glass Co.(ピッツバーグプレートガラス)
Durosil(ドウロシル)	Fillstoff-Gesellschaft
Ultrasil(ウルトラシル)	Marquart (フーメルストップ、ゲゼルシャフト マルクホルト)
Manosil(マノシル)	Hardman and Holden (ハードマンアンドホルデン)
Hoesch(ヘッシュ)	Chemische Fabrik Hoesch K-G (ヒュッシュエファブリークヘッシュ)
Sil-Stone(シルストーン)	Stoner Rubber Co. (ストナーラバー)
Nalco(ナルコ)	Nalco Chem Co. (ナルコケミカル)
Quzo(クゾ)	Philadelphia Quartz Co. (フィラデルフィアクォーフ)

Santocell(サントセル)	Monsanto-chemical Co. (モンサントケミカル)
Imsil(イムシル)	Illinois Minerals Co. (イソノイスミネラル)

これらは、平均の一次粒径として、 $0.01 \sim 2 \mu$ の範囲に調製されて用いる事ができる。

本発明においては、前述した様に、湿式法で合成されたシリカ微粉末が用いられ効果を発揮するがそのような湿式法シリカ微粉末の中で特に、該シリカ微粉末が85%以上 $\text{SiO}_2$ を含有するものが特に望ましい。

シリカ微粉末をシリコンオイルで疎水化処理する方法としては、シリコンオイルを溶剤に溶かし、その中にシリカ微粉末を分散させた後、風乾、もしくは真空乾燥する方法、シリカ微粉末をシリコンオイル蒸気<sup>蒸気</sup>に接触させ、シリコンオイルを吸着させる方法、シリカ微粉末とシリコンオイルを直接混合する方法等が考えられるが、本発明においては最も効率よく、<sup>容易</sup>に処理するために、第一の方法を用いた。シリコン

オイルの処理量はシリカ微粉末100重量部に対し、 $0.1 \sim 30$ 重量部が適当である。トナーに対する処理シリカ微粉末の混合量はトナー100重量部に対し、処理シリカ微粉末 $0.01 \sim 10$ 重量部、好ましくは $0.05 \sim 5$ 重量部である。

本発明のトナーの結着樹脂としては、ポリステレン、ポリP-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-P-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビ

ニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

本発明のトナーに用いる着色材料としては、従来公知のカーボンブラック、鉄黒などが使用でき、また従来公知の負荷電制御剤としての染

料全てが本発明に用いられる処理シリカ微粉末との組み合わせで使用する事ができる。

また本発明のトナーを磁性トナーとして用いるために、磁性粉として磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物がある。この磁性粉の含有量はトナー重量に対して15-70重量%である。

以下に実施例を示す。

〔比較例1〕

ポリエチレン	100重量部
マグネタイト	80重量部

からなるトナー100部に乾式法で合成されたシリカ微粉末(日本アエロジル社R-972)

0.5部をヘンシェルミキサーで混合して得られた現像剤を画像を出さずに現像器内で空回転しながら一定時間ごとにキャノン社製NP-120複写機で画像をサンプリングする試験方法で耐久性を調べたところ、画像濃度は時間とともに

に混合し、比較例1と同じ操作を行なったところ、4.5時間では画質は良好で寿命が2倍に延びた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、比較例1、実施例1、2に示した現像剤の、空回転耐久試験中における最大反射画像濃度の変化を示すグラフ。

出願人    キヤノン株式会社  
代理人    丸島 儀一

低下し、4.5時間で良好な画像が得られなくなった。

〔実施例1〕

湿式法で合成されたシリカ微粉末(日本シリカ社製ニブシールE-220A)100部を、シリコンオイル(日本ユニカー社製L-45,500S)3部をトルエン1部に溶かした溶液中に分散させ、スプレードライイングして疎水化処理を行なった。得られた処理シリカ0.5部を比較例1で示したトナー100部にヘンシェルミキサーで混合して得られた現像剤を用い、比較例1と同様の耐久試験を行なったところ、4.5時間では画質はほとんど低下せず、寿命が約2倍に延びた。

〔実施例2〕

湿式法シリカ微粉末(徳山曹達社ファインシールE-50)100部を、シリコンオイル(東芝シリコン社TSF484,15-40CS)3部をトルエン1部に溶かした溶液中に分散させ、スプレードライイングして疎水化処理を行なった。得られた処理シリカ0.5部を比較例1のトナー100部

第1図

